

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-140281

(43)Date of publication of application : 25.05.1999

(51)Int.Cl.

C08L 63/00
B32B 15/08
B32B 27/38
C08K 5/3415
C08L 77/10
C08L 79/08
C08L 81/06
H05K 1/03

(21)Application number : 09-319150

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD

(22)Date of filing : 06.11.1997

(72)Inventor : SATO TETSURO
ASAI TSUTOMU

(54) RESIN COMPOSITION FOR COPPER-CLAD LAMINATE, COPPER FOIL WITH RESIN, MULTILAYER COPPER-CLAD LAMINATE AND MULTILAYER PRINTED CIRCUIT BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having a small coefficient of thermal expansion, having high heat resistance, manifesting a high crack resistance even after receiving a heat shock or the like by including a specific compounding material, a maleimide compound and a specified polymer.

SOLUTION: The objective composition comprises (A) an epoxy resin compounding material comprising (i) an epoxy resin (e.g. a bisphenol A type epoxy resin), (ii) a hardener of the component (i) (e.g. a dicyandiamide) and if necessary (iii) a hardening accelerator (e.g. imidazoles), (B) a maleimide compound [e.g. bis(3-ethyl-5-methyl-4-maleimidephenyl)methane] and (C) an aromatic polymer such as a polyethersulfone resin, an aromatic polyamide resin and a polyamideimide resin, having a functional group polymerizable with the component (i) or the component B and soluble in a solvent. The mixing ratio is preferably 40-80 pts.wt. component A, 10-50 pts.wt. component B and 5-30 pts.wt. component C based on 100 pts.wt. whole weight of the composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3184485

[Date of registration]

27.04.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-140281

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	Z
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	J
27/38		27/38	
C 0 8 K 5/3415		C 0 8 K 5/3415	
C 0 8 L 77/10		C 0 8 L 77/10	
審査請求 未請求 請求項の数 7 FD (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平9-319150

(22) 出願日 平成9年(1997)11月6日

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72) 発明者 佐藤 哲朗

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号三

井金属鉱業株式会社内

(72) 発明者 浅井 務

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号三

井金属鉱業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 伊東 辰雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 銅張積層板用樹脂組成物、樹脂付き銅箔、多層銅張り積層板および多層プリント配線板

(57) 【要約】

【課題】 熱膨張係数が小さく高度な耐熱性を有し、かつ機械的な衝撃や熱的衝撃を受けた際にも極めて高い耐クラック性を示す銅張積層板用樹脂組成物及びこれを用いた樹脂付き銅箔を提供する。

【解決手段】 以下の成分

1) エポキシ樹脂およびその硬化剤からなるエポキシ樹脂配合物

2) マレイミド化合物、および

3) エポキシ樹脂またはマレイミド化合物と重合可能な官能基を有し、溶剤に可溶な芳香族ポリマーを含むことを特徴とする銅張積層板用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の成分

1) エポキシ樹脂およびその硬化剤からなるエポキシ樹脂配合物

2) マレイミド化合物、および

3) エポキシ樹脂またはマレイミド化合物と重合可能な官能基を有し、溶剤に可溶な芳香族ポリマー

を含むことを特徴とする銅張積層板用樹脂組成物。

【請求項2】 前記樹脂組成物の総量100重量部に対し、エポキシ樹脂配合物40～80重量部、マレイミド化合物10～50重量部、エポキシ樹脂またはマレイミド化合物と重合可能な官能基を有し、溶剤に可溶な芳香族ポリマー5～30重量部からなることを特徴とする請求項1に記載の銅張積層板用樹脂組成物。

【請求項3】 前記エポキシ樹脂配合物中に硬化促進剤をさらに含むことを特徴とする請求項1または2に記載の銅張積層板用樹脂組成物。

【請求項4】 前記芳香族ポリマーがポリエーテルスルホン樹脂、芳香族ポリアミド樹脂及びポリアミドイミド樹脂から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1ないし3に記載の銅張積層板用樹脂組成物。

【請求項5】 多層プリント配線板用の層間絶縁樹脂成分として請求項1ないし4のいずれかに記載の樹脂組成物を銅箔の片面に塗工して得られることを特徴とする樹脂付き銅箔。

【請求項6】 絶縁基材層と該絶縁基材層の片面又は両面に形成された内層回路と、該内層回路の外側に絶縁樹脂層を介して形成された外層回路用銅箔からなる多層銅張り積層板であって、前記内層回路と前記外層回路用銅箔間に存在する前記絶縁樹脂層を請求項1ないし4のいずれかに記載の樹脂組成物で形成したことを特徴とする前記多層銅張り積層板。

【請求項7】 絶縁基材層と該絶縁基材層の片面又は両面に形成された内層回路と、該内層回路の外側に絶縁樹脂層を介して形成された外層回路とからなる多層プリント配線板であって、前記内層回路と前記外層回路間に存在する前記絶縁樹脂層を請求項1ないし4のいずれかに記載の樹脂組成物で形成したことを特徴とする前記多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性に優れた多層プリント配線板およびその製造に好適な銅張積層板用樹脂組成物、樹脂付き銅箔及び多層銅張積層板に関する。

【0002】

【従来の技術】電子産業で使用されるプリント配線板用積層板は、ガラスクロス、クラフト紙、ガラス不織布等にフェノール樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を含浸し、半硬化状態としたプリプレグと、その片面または

両面に銅箔を張り合わせて積層することにより製造される場合が多い。また上記銅張り積層板の両面に回路形成を行って内層材を作成し、さらにプリプレグを介して銅箔を両面に張り合せた多層プリント配線板も製造されている。

【0003】近年になって、プリント配線板の高密度化に伴い、プリント配線板の表面に、微細な非貫通穴いわゆるビアホールを設けることが一般化している。このときにビアホールを形成する方法としては、レーザー光線やプラズマ加工により行われる。このときにガラス繊維のような無機成分を含有するプリプレグを絶縁層として使用するとレーザー光線やプラズマによる加工性が悪いので、無機成分を含有しない樹脂のみを絶縁層として使用する場合が多い。この場合は樹脂層として、液状の樹脂を直接内層回路上に塗布する方法や、半硬化状態の熱硬化性樹脂からなる樹脂フィルムや、銅箔の片面に樹脂を塗布し、半硬化させた樹脂付き銅箔を回路形成されたプリント配線板（内層材）に積層し、外層銅箔の回路形成やビアホール形成を行い多層プリント配線板に加工される。

【0004】このときに、液状の樹脂を直接内層回路上に塗布する方法の場合は、樹脂の厚みを精度よく塗工する困難さや、回路をメッキにより作成する際に研磨等に手間がかかるといった問題がある。また樹脂フィルムを用いる場合は、プラスチックフィルムに樹脂組成物を塗布することにより製造されるが、使用後に破棄されるプラスチックフィルムのコストがかかるといった問題があり、樹脂付き銅箔として使用する方法がより一般的である。また樹脂成分としては、エポキシ樹脂が使用される場合が多い。エポキシ樹脂は、電気絶縁性や耐薬品性に優れるので、一般的なプリント配線板に要求される特性は十分に満足することができる。しかしながらエポキシ樹脂は耐熱性に限界があり、高度な耐熱性が要求されるプリント配線板用の材料としては使用できない場合があった。そこで本発明者らは、以下の成分を含有する樹脂組成物を樹脂付き銅箔の樹脂成分として使用することを提案している（特願平9-176565）。

【0005】1) エポキシ樹脂およびその硬化剤の含有量が総量100重量部に対して40～80重量部
2) マレイミド化合物の含有量が総量100重量部に対して10～50重量部

3) 官能基として、重合可能な不飽和二重結合を有するポリビニルブチラール樹脂の含有量が総量100重量部に対して5～30重量部

このような樹脂組成とすることにより、樹脂としての耐熱性が大幅に向上し、かつマレイミド化合物の脆さも改良することができる。

【0006】しかしこの樹脂組成にはポリビニルブチラール樹脂を使用していることから、高温での熱膨張係数が大きくなるといった問題がある。熱膨張係数が大きく

なることにより、さらに過酷なヒートサイクル試験などでのクラックの発生や、部品実装時の位置ずれなどの問題を起こす場合がある。

【0007】

【本発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、上述した従来技術の技術的課題を解決し、熱膨張係数が小さく高度な耐熱性を有し、かつ機械的な衝撃や熱的衝撃を受けた際にも極めて高い耐クラック性を示す銅張積層板用樹脂組成物及びこれを用いた樹脂付き銅箔を提供することにある。

【0008】また、本発明の別の目的は、このように高度な耐熱性及び高い耐クラック性を示す前記銅張積層板用樹脂組成物および樹脂付き銅箔を用いた多層銅張積層板及び多層プリント配線板を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するために種々検討した結果、銅張積層板用樹脂組成物として、エポキシ樹脂およびその硬化剤からなるエポキシ樹脂配合物、水酸基以外のマレイミド化合物及びエポキシ樹脂またはマレイミド化合物と重合可能な官能基を有し、溶剤に可溶な芳香族ポリマーを採用することにより、上述した従来技術の技術的課題を解決することができる本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち本発明の銅張積層板用樹脂組成物は、以下の成分

- 1) エポキシ樹脂およびその硬化剤からなるエポキシ樹脂配合物
- 2) マレイミド化合物、および
- 3) エポキシ樹脂またはマレイミド化合物と重合可能な官能基を有し、溶剤に可溶な芳香族ポリマーを含むことを特徴とするものである。

【0011】また、本発明の樹脂付き銅箔は、多層プリント配線板用の層間絶縁樹脂成分として本発明の銅張積層板用樹脂組成物を銅箔の片面に塗工して得られることを特徴とするものである。

【0012】さらに、本発明の多層銅張り積層板は、絶縁基材層と該絶縁基材層の片面又は両面に形成された内層回路と、該内層回路の外側に絶縁樹脂層を介して形成された外層回路用銅箔からなる多層銅張り積層板であって、前記内層回路と前記外層回路用銅箔間に存在する前記絶縁樹脂層を本発明の銅張積層板用樹脂組成物で形成したことを特徴とするものである。

【0013】またさらに、本発明の多層プリント配線板は、絶縁基材層と該絶縁基材層の片面又は両面に形成された内層回路と、該内層回路の外側に絶縁樹脂層を介して形成された外層回路とからなる多層プリント配線板であって、前記内層回路と前記外層回路間に存在する前記絶縁樹脂層を本発明の銅張積層板用樹脂組成物で形成したことを特徴とするものである。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の銅張積層板用樹脂組成物についてさらに詳細に説明する。本発明の銅張積層板用樹脂組成物では、使用されるエポキシ樹脂およびその硬化剤のうち、エポキシ樹脂としては電気、電子材料に使用される品種であれば特に制限なく使用できる。例示すると、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノール樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂等である。これらのエポキシ樹脂は、2種以上を併用しても良い。

【0015】エポキシ樹脂の硬化剤としては、樹脂付き銅箔として使用されることが前提であるので、ジシアンジアミド、イミダゾール類、芳香族アミン類、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等の室温では活性が低く、加熱により硬化するいわゆる潜在性硬化剤が好適である。このときにエポキシ樹脂とその硬化剤との反応を促進する硬化促進剤も好ましく使用できる。硬化促進剤としては、3級アミン類、イミダゾール類が使用できるが、イミダゾール類は上記マレイミド化合物の硬化促進剤とも作用するので、さらに好適である。

【0016】エポキシ樹脂配合物の含有率は、樹脂組成物の総量100重量部に対して40～80重量部であることが望ましい。40重量部未満では接着性が低下し、また80重量部を越えると耐熱性向上効果が期待できない。

【0017】マレイミド化合物としては、N, N' - (4, 4'-ジフェニルメタン) ビスマレイミド、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、2, 2'-ビス[4-(4-マレイミドフェニル)プロパン]等の化合物が好適である。このときにマレイミド樹脂の含有率は樹脂組成物の総量100重量部に対して10～50重量部であることが望ましい。10重量部未満であれば耐熱性を確保することが不十分となり、50重量部を越えると硬化物が非常に脆くなり耐クラック性が非常に悪くなる。

【0018】エポキシ樹脂またはマレイミド化合物と重合可能な官能基を有し、溶剤に可溶な芳香族ポリマーとしては、分子中または分子末端にフェノール性水酸基やカルボキシル基、アミノ基を有するポリエーテルスルホン樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等が使用できる。これらの芳香族ポリマーは、2種以上を併用しても良い。樹脂のT_g(ガラス転移温度)や分子量は特に制限されないが、-65℃～+150℃のヒートサイクル試験に合格するためにはT_gが150℃以上であることが望ましい。これらの樹脂は樹脂組成物の脆さを改良するために使用されるポリビニルアセタール樹脂の代わりに使用されることから、これらの樹脂もポリビニルアセタール樹脂と同等の引張り強度、フィルム

形成性を有することが必要である。

【0019】エポキシ樹脂またはマレイミド化合物と重合可能な官能基の濃度は、十分な耐熱性を確保するために、一分子当たり1個以上の官能基を有していることが必要である。エポキシ樹脂またはマレイミド化合物と重合可能な官能基を有し、溶剤に可溶な芳香族ポリマーの使用量は、樹脂組成物の総量100重量部に対して5～30重量部であることが望ましい。5重量部未満であれば耐クラック製を改良する効果が発現せず、30重量部を越えるとエポキシ樹脂、ビスマレイミド化合物との相溶性、重合性が悪くなる。

【0020】本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、上記必須成分以外の樹脂成分、例えば熱硬化性ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂等を添加することもできる。これらの樹脂の添加により、耐炎性の向上、樹脂流動性の改良等に効果がある。

【0021】

【実施例】以下に、実施例及び比較例に基づき本発明を詳細に説明する。

実施例1

1-1) エポキシ樹脂

ビスフェノールA型エポキシ樹脂エポミックR-140 (三井石油化学製、商品名) 及びオークレゾールノボラ

ック型エポキシ樹脂エポトートYDCN-704 (東都化成製、商品名) を重量比100:100で混合して得た。

【0022】1-2) エポキシ樹脂硬化剤

ミレックスXL-225 (三井東圧化学製、商品名) を上記エポキシ樹脂に等量配合した。

【0023】1-3) エポキシ樹脂硬化促進剤

キュアゾール2PZ (四国化成工業製、商品名) を上記エポキシ樹脂に対して1重量部添加した。上記エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂硬化促進剤をジメチルホルムアミドに溶解して50%溶液とした、エポキシ樹脂配合物を準備した。

【0024】2) ビスマレイミド化合物

ビス(3-エチル-5-メチル-マレイミドフェニル)メタンを用いた。

【0025】3) エポキシ樹脂またはマレイミド化合物と重合可能な官能基を有する芳香族ポリマー

水酸基当量約1500、ガラス転移温度約230℃のポリエーテルサルホン樹脂を用いた。これらの成分を以下の表1に示される比率で配合して樹脂組成物を調製した。

【0026】

【表1】

	配合比率
エポキシ樹脂配合物	60重量部 (固形分換算)
ビスマレイミド化合物	20重量部
ポリエーテルサルホン	20重量部
N-メチルピロリドン	全体の固形分を40重量%に調整

上記樹脂組成物を18μm電解銅箔の粗化面に塗布して、風乾後、140℃で5分間加熱して、半硬化状態の樹脂層を有する樹脂付き銅箔を得た。このときの樹脂層の厚さは100～105μmであった。この樹脂付き銅箔を常圧にて200℃で4時間加熱し、冷却後銅箔をエッチングにより除去し、硬化樹脂フィルムを得た。

【0027】また、上記樹脂付き銅箔を用いて、所定の回路が形成されたFR-4内層材 (コア厚さ0.5mm、銅箔厚さ35μm) の両面に樹脂付き銅箔の樹脂層が内層材表面に接するように重ねて、圧力20kgf/cm²、温度200℃にて4時間の熱プレスを行い、4層の銅箔層を有する多層銅張りプリント配線板を得た。

【0028】実施例2

実施例1に用いたポリエーテルサルホンを水酸基当量8000、Tg203℃の芳香族ポリアミド樹脂に変更した以外は実施例1と同様の方法により樹脂付き銅箔、硬化樹脂フィルム、多層プリント配線板を得た。

【0029】比較例1

1-1) エポキシ樹脂

ビスフェノールA型エポキシ樹脂エポミックR-140

(三井石油化学製、商品名) 及びオークレゾールノボラック型エポキシ樹脂エポトートYDCN-704 (東都化成製、商品名) を重量比100:100で混合して得た。

【0030】1-2) エポキシ樹脂硬化剤

ミレックスXL-225 (三井東圧化学製、商品名) を上記エポキシ樹脂に等量配合した。

【0031】1-3) エポキシ樹脂硬化促進剤

キュアゾール2PZ (四国化成工業製、商品名) を上記エポキシ樹脂に対して1重量部添加した。上記エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂硬化促進剤をジメチルホルムアミドに溶解して50%溶液とした、エポキシ樹脂配合物を準備した。

【0032】2) ビスマレイミド化合物

ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタンを用いた。

【0033】3) エポキシ樹脂またはマレイミド化合物と重合可能な官能基を有するポリビニルアセタール樹脂

原料ポリビニルアルコールの重合度2400、アセタール化度80、アセトアルデヒド/ブチルアルデヒドの5

0/50 (モル比)、水酸基濃度17重量%、カルボキシ基濃度1重量%のカルボキシ基変性ポリビニルアセタール樹脂を用いた。これらの成分を以下の表2に示

される比率で配合して樹脂組成物を調製した。

【0034】

【表2】

	配合比率
エポキシ樹脂配合物	60重量部 (固形分換算)
ビスマレイミド化合物	20重量部
ポリビニルアセタール樹脂	20重量部
メチルエチルケトン	全体の固形分を30重量%に調整

上記樹脂組成物を18 μ m電解銅箔の粗化面に塗布して、風乾後、120℃で5分間加熱して、半硬化状態の樹脂層を有する樹脂付き銅箔を得た。このときの樹脂層の厚さは100～105 μ mであった。この樹脂付き銅箔を常圧にて200℃4時間加熱し、冷却後銅箔をエッチングにより除去し、硬化樹脂フィルムを得た。

【0035】また、上記樹脂付き銅箔を用いて、所定の回路が形成されたFR-4内層材 (コア厚さ0.5mm 銅箔厚さ35 μ m) の両面に樹脂付き銅箔の樹脂層が内層材が接するように重ねて、圧力20kgf/cm²、温度200℃にて4時間の熱プレスを行い、4層の銅箔層を有する多層銅張りプリント配線板を得た。

【0036】上記実施例1、2および比較例1で作成した樹脂フィルム、多層プリント配線板を用いて次の特性について評価を行った。

(1) 樹脂フィルム:

①動的粘弾性測定装置によるT_g (ガラス転移温度) 測定

(2) 多層プリント配線板:

①TMA法による150℃～200℃での熱膨張係数の測定

②外層銅箔にエッチングによる幅100 μ mの銅回路およびバイアホール径150 μ m、ランド径350 μ mの

バイアホールを形成した後に、-50℃ (30分) から+125℃ (30分) ×300サイクル (耐熱衝撃性A) の熱衝撃試験および-65℃ (30分) から+150℃ (30分) ×1000サイクル (耐熱衝撃性B) の熱衝撃試験を行い、樹脂クラックの有無を断面観察により評価

③260℃、10秒オイル浸漬から自然空冷×100サイクルのオイルディップ耐熱性試験

上記試験で得られた結果を以下の表3及び表4に示す。

【0037】これらの試験結果から明らかなように、本発明の樹脂付き銅箔は樹脂層の耐熱性が高く、熱膨張係数が小さい。また、これを用いて製造される多層プリント配線板は耐熱性、耐熱衝撃性が良好である。

【0038】

【表3】

	T _g (°C)	熱膨張係数 (ppm/°C)
実施例1	225	57
実施例2	203	55
比較例1	186	80

【0039】

【表4】

	耐熱衝撃性 A	耐熱衝撃性 B	オイルディップ 耐熱性
実施例1	◎	◎	○
実施例2	◎	◎	○
比較例1	○	X	○

○: 樹脂層クラックなし、X: 樹脂層マイクロクラックあり

【0040】

【発明の効果】上記のようにして得られた耐熱性及び耐クラック性に優れた本発明の前記樹脂組成物を、多層プリント配線板用の層間絶縁樹脂成分として、銅箔の片面に塗工することにより本発明の樹脂付き銅箔とすることができる。

【0041】さらに、絶縁基材層と該絶縁基材層の片面又は両面に形成された内層回路と、該内層回路の外側に絶縁樹脂層を介して形成された外層回路用銅箔からなる

多層銅張り積層板において、前記内層回路と前記外層回路用銅箔間に存在する前記絶縁樹脂層を上記のようにして得られた耐熱性及び耐クラック性に優れた本発明の前記樹脂組成物で形成することにより、本発明の多層銅張り積層板とすることができる。

【0042】またさらに、絶縁基材層と該絶縁基材層の片面又は両面に形成された内層回路と、該内層回路の外側に絶縁樹脂層を介して形成された外層回路とからなる多層プリント配線板において、前記内層回路と前記外層

回路間に存在する前記絶縁樹脂層を上記のようにして得られた耐熱性及び耐クラック性に優れた本発明の前記樹

脂組成物で形成することにより、本発明の多層プリント配線板とすることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

FI

C08L 79/08

C08L 79/08

C

81/06

81/06

H05K 1/03

61-0

H05K 1/03

610L